

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-274596

(43)Date of publication of application : 08.11.1990

(51)Int.Cl.

B41M 5/40

B41J 31/00

(21)Application number : 01-095193

(71)Applicant : TOAGOSEI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 17.04.1989

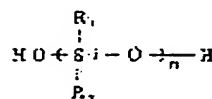
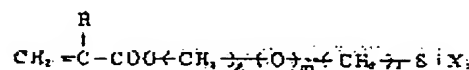
(72)Inventor : MAEDA YOSHIHARU
AZUMA TAKASHIRO

(54) THERMAL TRANSFER RECORDING FILM

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve lubricity to eliminate the run-away of a thermal ink by a method wherein a thermal ink layer is formed on one surface of a substrate film, and a sticking preventive layer made of a silicone graft polymer having a specific composition is provided on the other surface thereof.

CONSTITUTION: A solution of a graft polymer in an organic solvent is applied on one surface of a substrate film and dried to form a sticking preventive layer. The graft polymer contains, as a branch part, a condensation product of an organic silicone compound shown by a formula I (R is H or methyl group, m is 0 or 1, l is 0-2 where m=0 and 2 where m=1, and X represents 1-10 C alkoxy group or the like) and a silicone shown by a formula II (n is an integer of 100-600, and R1, R2 represent 1-10 C monovalent satd. aliphatic hydrocarbon radical or the like). On the other surface of the substrate film, a coating liquid compounded with a thermoplastic resin, a dye, and others is applied and dried to form a thermal ink layer. Then, a thermal transfer recording film is made available.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報(A) 平2-274596

⑫ Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成2年(1990)11月8日

B 41 M 5/40
B 41 J 31/00

C

7339-2C
6715-2H

B 41 M 5/26

G

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全12頁)

⑭ 発明の名称 感熱転写記録フィルム

⑮ 特 願 平1-95193

⑯ 出 願 平1(1989)4月17日

⑰ 発 明 者 前 田 佳 治 愛知県名古屋市港区船見町1番地の1 東亜合成化学工業株式会社研究所内

⑱ 発 明 者 東 貴 四 郎 愛知県名古屋市港区船見町1番地の1 東亜合成化学工業株式会社研究所内

⑲ 出 願 人 東亜合成化学工業株式会社 東京都港区西新橋1丁目14番1号

明 細 書

1 発明の名称

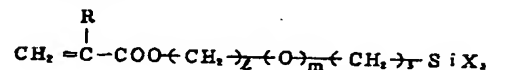
感熱転写記録フィルム

2. 特許請求の範囲

1 基材となるフィルムの一の面に感熱インキ層を有し、もう一方の面に、シリコン系グラフトポリマーからなるスティック防止層を設けてなる感熱転写記録フィルムにおいて、前記シリコン系グラフトポリマーが、下記一般式(A)で示される有機ケイ素化合物と下記一般式(B)で示されるシリコンとを、シリコン1モルあたり有機ケイ素化合物1.3～3モルの割合で重合反応させて得られるシリコン系マクロモノマーからなる単位を枝部分とし、 α 、 β -不飽和カルボン酸および他のラジカル重合性単量体からなり、Tgが80℃以上である重合体を幹部分とするグラフトポリマーであって、その全構成単位の合計量を基準として、前記 α 、 β -不飽和カルボン酸単位を1～30重量%含むグラフトポリマーであることを特徴とする感熱

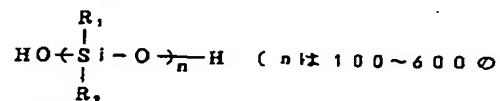
転写記録フィルム。

一般式(A)



(Rは水素原子又はメチル基; mは0又は1; nはm=0の場合、0～2の整数であり、m=1の場合、2であり; Xは炭素数1～10のアルコキシ基、アセトキシ基又は塩素原子である。)

一般式(B)



正誤; R₁、R₂は炭素数1～10の一価の飽和脂肪族炭化水素基、フェニル基又は一価のハロゲン化炭化水素基。)

3. 発明の詳細な説明

(1) 発明の目的

[産業上の利用分野]

本発明は、感熱転写記録フィルムに関するものであり、さらに詳しくは基材の一方の面に感

熱インキ層を、もう一方の面にスティック防止層を有してなる感熱転写記録フィルムに関するものである。

〔従来の技術〕

感熱転写記録フィルムは、感熱転写記録方式を採用する各種の事務機器等のプリンター或いはレコーダー等において使用されている。

感熱転写記録方式は、被転写材である記録紙と基材となるフィルム上に設けられた感熱インキ層とを接触させ、インキ層と反対側にあるサーマルヘッドからパルス信号により、基材フィルムを選択加熱する。フィルムを通して加熱されたインキ層は、溶融あるいは昇華により、記録紙に転写して記録像を形成するものであり、印字の際に騒音がなく、印字の耐熱性、耐薬品性が良く、保存性に優れているなどの利点を有している記録方式である。

かかる感熱転写記録方式において使用される感熱転写記録フィルムにおいては、サーマルヘッドの高温が原因してフィルムの一部が溶融し、

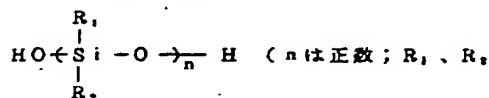
溶融樹脂がサーマルヘッドに固着しフィルムとの搬送が不良となったり、文字、図形等の記録紙への転写が困難になるといういわゆるスティッキングの発生するという問題があり、その解決のためにサーマルヘッドの接触するフィルム面に、次に示すような種々のスティック防止層を設けることが一般的になされていた。すなわち、スティック防止層として、アルミニウムなどの金属層を設けたり、シリコン、パラフィンなどを塗布したり、ウレタン、エポキシ、メラミンなどの熱硬化性樹脂層やエチルセルロース層などを用いるなどという提案があった。

しかし、これらはいずれもスティック防止効果が不充分であったり、また熱硬化性樹脂を用いる場合には、その硬化のために高温、長時間の熱処理が必要であり、作業性が悪く、実用性に乏しいなどの問題があった。またスティック防止効果が有っても、ベースフィルムへの密着性が劣ったり、成膜性が悪かったり、サーマルヘッドを腐蝕させる等の問題があった。

かかる問題点を解決するための手段として、ポリジメチルシロキサンに片末端にラジカル重合性基を結合したシリコン系マクロモノマーを(メタ)アクリル酸アルキルエステル等と共重合させることによって製造される、前記ポリジメチルシロキサンを主成分とするグラフトポリマーをスティック防止剤として用い、これからなるスティック防止層を設けるという提案がなされている(特開昭62-30082号公報および特開昭62-15755号公報)。上記のようなグラフトポリマーは、成膜性も良好であり、また塗膜化された状態で、耐熱性で潤滑性を有するポリジメチルシロキサンからなる主成分が表面すなわち基材フィルムの反対側に向き、接着力を有する(メタ)アクリル酸アルキルエステル等の単体単位を主体とする副成分が基材側に向いて配向するために、基材との密着性に優れ、スティッキングの抑制効果も良好なものであると言われていた。

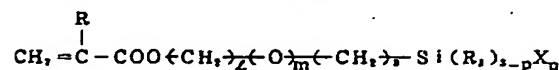
しかしながら、従来のシリコン系マクロモノマー、特に一般式

ノマー、特に一般式



は炭素数1~10の一価の飽和脂肪族炭化水素基)

で示されるシリコンと一般式



(Rは水素原子又はメチル基; mは0又は1; nはm=0の場合、0~2の整数であり、m=1の場合、2であり; pは1、2又は3; R₁はメチル基、エチル基又はフェニル基; Xは炭素数1~10のアルコキシ基、アセトキシ基又は塩素原子である。)

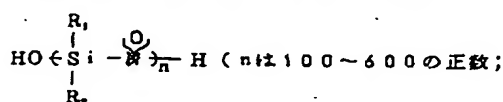
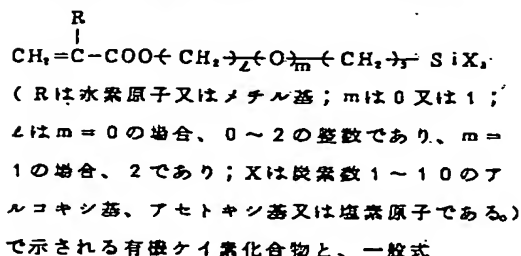
で示される(メタ)アクリロイル基を有する有機ケイ素化合物とを重合させて得られるシリコン系マクロモノマーには、未反応のシリコンすなわちラジカル重合性基を有しないシリコンが混在しており、そのためにこれを原料と

して製造されたシリコン系グラフトポリマーをスティック防止剤として使用した場合には、なお次に示すような問題点があった。

すなわち、通常感熱転写記録フィルムは、基材フィルムにスティック防止剤を塗布し、一担これを巻き取り、その後巻き戻して、もう一方の面に感熱インキを塗布する方法によって製造されるが、上記シリコン系グラフトポリマーには、前記有機ケイ素化合物が付加されていないシリコン（以下未反応シリコンという）が少量含まれているため、それをスティック防止剤として使用した場合、巻き取り中或いは巻き取ったロールの保存中に、未反応シリコンが感熱インキ層を設ける側の面に移行して、該インキを塗布する工程においてインキのハジキが生じ均一なインキ層を得ることが困難であったり、また得られた感熱転写記録フィルムもロールで保存中にスティック防止層から感熱インキ層へ同様の移行が起こり、その結果記録紙への転写印字が不鮮明なものとなったりするとい

う問題があった。

未反応シリコンに起因する上記問題の解決方法として、本発明者らは、前記一般式で示される有機ケイ素化合物の1種である一般式



R₁、R₂は炭素数1~10の一価の飽和脂肪族炭化水素、フェニル基又はハロゲン化炭化水素基)で示されるシリコンとを、シリコン1モル当り有機ケイ素化合物1.3~3モルのモル比で縮合反応させることにより、未反応シリコンの含有量が極めて少ないシリコン系マ

クロモノマーを得ることを可能とし、該シリコン系マクロモノマーと他のラジカル重合性単量体とをラジカル共重合して得られるシリコン系グラフトポリマーからなるスティック防止層の設けられた感熱転写記録フィルムについて特許出願している(特願昭63-37620号)。

しかしながら、上記特許出願の感熱転写記録フィルムにおいても、スティック防止剤のフィルムへの密着性が不十分であり、さらにスティック防止剤の耐熱性がなお望まれる水準にまで到達していないのが現状である。

(ii) 発明の構成

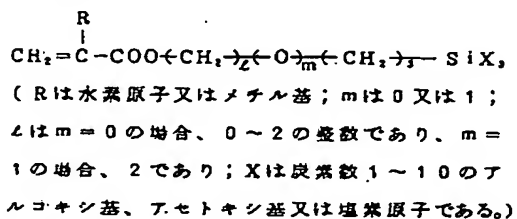
(課題を解決するための手段)

本発明者等は、前記問題点を解決するため、鋭意検討した結果、本発明を完成するに至った。

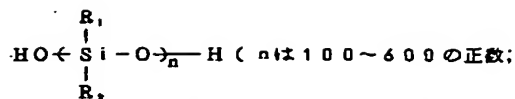
すなわち、本発明は、基材となるフィルムの一方向の面に感熱インキ層を有し、もう一方の面に、シリコン系グラフトポリマーからなるスティック防止層を設けてなる感熱転写記録フィルムにおいて、前記シリコン系グラフトポリ

マーが、下記一般式(A)で示される有機ケイ素化合物と下記一般式(B)で示されるシリコンとを、シリコン1モルあたり有機ケイ素化合物1.3~3モルの割合で縮合反応させて得られるシリコン系マクロモノマーからなる単位を主部分とし、α、β-不飽和カルボン酸および他のラジカル重合性単量体からなり、Tgが80℃以上である重合体を幹部分とするグラフトポリマーであって、その全構成単位の合計量を基準にして、前記α、β-不飽和カルボン酸単位を1~30重量多含むグラフトポリマーであることを特徴とする感熱転写記録フィルムである。

一般式(A)



一般式(B)

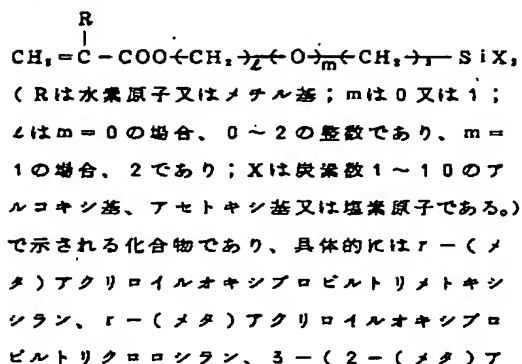


R_1 、 R_2 は炭素数1～10の一価の飽和脂肪族炭化水素基、フェニル基又は一価のハロゲン化炭化水素基。)

以下、本発明について更に詳しく説明する。

〔有機ケイ素化合物〕

本発明において使用する有機ケイ素化合物は、前記一般式(A)

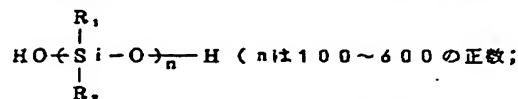


クリロイルオキシエトキシ)プロピルトリメトキシシラン、3-(2-(メタ)アクリロイルオキシエトキシ)プロピルトリクロシラン、5-(メタ)アクリロイルオキシ)ペンチルトリメトキシシラン、5-(メタ)アクリロイルオキシ)ペンチルトリクロシラン等があげられる。

これらのうちで入手の容易さ、安価な点で γ -メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシランが最も好ましい。

〔シリコーン〕

本発明におけるシリコーンは、前記一般式(B)



R_1 、 R_2 は炭素数1～10の一価の飽和脂肪族炭化水素基、フェニル基又はハロゲン化炭化水素基)で示されるシリコーンであり、かかるシリコーンとしては例えば東芝シリコーン製の商品名XF3905等がある。

上記一般式(B)における炭素数1～10の一価の飽和脂肪族炭化水素基としては、例えばメチル基、エチル基、デシル基等が挙げられ、一価のハロゲン化炭化水素基としては、例えば3,3,3-トリフルオロプロピル基、4,4,4-トリフルオロ-3,3-ジフルオロブチル基、2-クロロエチル基等が挙げられる。 R_1 および R_2 として特に好ましいのはメチル基である。

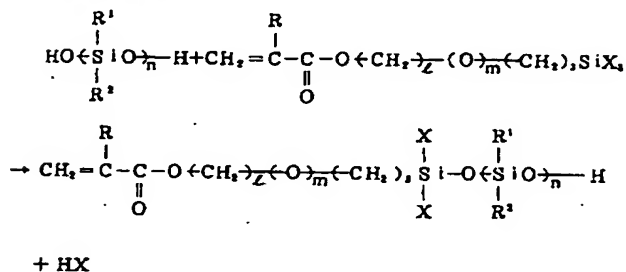
一般式(B)における n の数が600を超える分子量の大きいシリコーンから誘導されるシリコーン系マクロモノマーは、ラジカル重合性モノマーとの共重合性が低いため、未重合のマクロモノマーが多く残り、一方 n の数が100未満のシリコーンから誘導されるシリコーン系マクロモノマーでは、その中に含有されるシリコーンの両末端に有機ケイ素化合物が付加した、二官能性のシリコーン系マクロモノマーの分子鎖長が短か過ぎ、該マクロモノマーが原因してラジカル重合性モノマーとの共重合時にゲル化が生じる。 n が200～500であるシリコーン

がより好ましい。

〔シリコーン系マクロモノマーの製造〕

本発明におけるシリコーン系マクロモノマーは、前記有機ケイ素化合物とシリコーンとを、シリコーン1モルあたり有機ケイ素化合物1.3～3モルの範囲で縮合反応させて得られるシリコーン系マクロモノマーである。

上記縮合反応は、その大部分が次に示す化学反応式に従うものであり、それは以下に詳述するように、有機ケイ素化合物およびシリコーンに対して不活性な有機溶剤中で、必要に応じて触媒等を使用して行うことができる。



シリコンに対する有機ケイ素化合物のモル比が、シリコン1モルあたり有機ケイ素化合物1.3モル未満であると、得られるシリコン系マクロモノマー中に未反応シリコンが多く含まれるため、これを原料として得たシリコン系グラフトポリマーをスティック防止剤とした感熱転写記録フィルムにおいては、感熱インキの塗布の際にインキのハジキが発生する。

又、有機ケイ素化合物が3モルを超える場合には得られるシリコン系グラフトポリマーの粘度が著しく増大し、該グラフトポリマーからなるスティック防止剤は、レベリング性も悪くなりコーティング時に薄膜で均一な塗膜が得難くなる。

縮合反応に関して、更に詳しく説明する。

例えば一般式(A)で示される有機ケイ素化合物のXが塩素原子の場合、シリコンと酸受容体とを下記に示す適当な溶媒に10～50重量%の濃度で溶解した溶液中に、有機ケイ素化合物又はこれを下記に示す適当な溶媒に10～50重

量%の濃度で溶解した溶液を室温で滴下すれば、反応は直ちに円滑に進行する。反応後、生成した酸受容体塩酸塩をろ過によりろ別し、その後場合によっては水洗を行ない、溶媒を蒸発させれば目的とするシリコン系マクロモノマーを得ることができる。この反応で使用できる溶媒は両反応成分を溶解し、かつ反応条件下で両成分に不活性な溶媒が好ましく、好適な溶媒としては例えばジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、アセトン、ベンゼン、トルエン、キシレン、ミネラルスピリット等が挙げられる。前記の酸受容体としては公知のアミン類が使用でき、例えばピリジン、トリエチルアミン、アニリン等が好ましく用いられる。酸受容体の使用量は脱塩酸反応によって生成する塩酸に対し1.2倍モル程度が望ましい。

一般式(A)で示される有機ケイ素化合物のXが炭素数1～10のアルコキシ基の場合には、シリコンと有機ケイ素化合物との脱アルコール縮合反応によって、マクロモノマーが得られる。

この反応は無触媒でも行なうことができるが、反応を促進させるために従来エステル交換反応において使用される触媒、例えば硫酸、p-トルエンスルホン酸、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、酢酸カリウム、ジブチルスズジラクトレートなどを使用することができ、好ましい触媒としては、p-トルエンスルホン酸が挙げられる。触媒量はシリコンと有機ケイ素化合物の合計量に対し、0.01～5重量%程度が望ましい。

上記脱アルコール縮合反応における反応温度は50°～150℃が好ましく、反応時間は1～20時間が好ましい。又、この反応は無触媒でも、溶媒を用いても行なうことができ、使用できる溶媒としてはベンゼン、トルエン、キシレン、ミネラルスピリット等があげられる。

反応終了後使用した触媒を除去するのが好ましく、その除去方法としては公告の方法を適用できるが、イオン交換樹脂に吸着させて除去する方法が操作上容易である。

又、一般式(A)で示される有機ケイ素化合物のXがアセトキシ基の場合には、シリコンと有機ケイ素化合物との脱酢酸縮合反応によって、マクロモノマーが得られる。この場合の反応操作は前記Xがアルコキシ基の場合と同様な方法を用いることができる。

〔シリコン系グラフトポリマー〕

本発明におけるシリコン系グラフトポリマー（以下単にグラフトポリマーという）は、前記シリコン系マクロモノマー（以下単にマクロモノマーという）、 α 、 β -不飽和カルボン酸およびその他のラジカル重合性単体をラジカル共重合させることによって得られるグラフトポリマーであり、かつ前記のとおり、その幹部分を構成する重合体のTgが80℃以上で、しかも前記 α 、 β -不飽和カルボン酸単体の量がグラフトポリマーの全構成単位の合計量を基準にして1～30重量%であるグラフトポリマーである。

シリコン系グラフトポリマーを得るための

ラジカル共重合におけるマクロモノマーの好ましい使用量は、該共重合に供する全単量体の合計量を基準にして2～60重量%であり、さらに好ましくは5～50重量%である。

マクロモノマーの量が2重量%未満であると、スティック防止剤として使用したときスティック防止効果が十分でなく、一方60重量%を超えると、成膜性が不良になるとともに、重合中あるいはグラフトポリマーの貯蔵中に相分離しやすくなり、安定な溶液が得られ難い。

α 、 β -不飽和カルボン酸としては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸等の一価不飽和カルボン酸、マレイン酸、フマル酸等の二価不飽和カルボン酸またはその半エステル、およびマレイン酸無水物等の酸無水物等が挙げられ、アクリル酸およびメタクリル酸が重合性に優れた点で好ましい。

本発明においては、グラフトポリマーにおける幹重合体中に上記 α 、 β -不飽和カルボン酸単位を前記の基準導入させることが必要であり、

性単量体としては、メチルアクリレート、エチルアクリレート等のアクリル酸アルキルエステル、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、ブチルメタクリレート等のメタクリル酸アルキルエステル、メタクリル酸ヒドロキシエチル、メタクリル酸ヒドロキシプロピル等のメタクリル酸ヒドロキシアルキル、スチレン、 α -メチルスチレンおよびアクリロニトリル等が挙げられ、好ましくはメチルメタクリレートおよび γ -ブチルメタクリレートである。

さらに、上記ラジカル重合性単量体と共に、ビニルトリエトキシシランおよび γ -メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン等の有機ケイ素単量体を、グラフトポリマーの製造の際にゲル化が発生しない程度の少量併用しても良い。

グラフトポリマーの幹部分を形成する重合体のTgが80℃未満であると、スティック防止剤として使用した場合に、サーマルヘッドによ

る該単位の量が1重量%未満であると、グラフトポリマーの基材への密着性が劣るとともに高耐熱性を有するスティック防止層が得られなく、一方30重量%を超えると、グラフトポリマーを得るための重合中あるいは貯蔵中に相分離する。グラフトポリマーにおけるより好ましい α 、 β -不飽和カルボン酸単位の量は、3～20重量%である。

上記マクロモノマーおよび α 、 β -不飽和カルボン酸以外に使用するラジカル重合性単量体は、該ラジカル重合性単量体単位と前記 α 、 β -不飽和カルボン酸単位とにより形成されるグラフトポリマーの幹部分を構成する重合体のTgを80℃以上とし得る単量体であれば良く、例えば以下に示す単量体等から、1種または2種以上の単量体を通宜選択して用いることができる。その好ましい使用量は、グラフトポリマーを得るために重合に供する全単量体の合計量を基準にして40～97重量%である。

本発明において使用し得る他のラジカル重合

る高温加熱により軟化し易く、長期の使用に耐えない。

なお、上記幹ポリマーに関するTgすなわちガラス転移温度は、幹ポリマーを構成する各単量体の単独重合体に関するTgと幹ポリマーにおける該単量体の重量比とに基づいて、下記計算式により算出されるTgである。

$$\frac{1}{Tg} = \frac{W_1}{Tg_1} + \frac{W_2}{Tg_2} + \frac{W_3}{Tg_3} + \dots$$

(式中、Tgは単量体1、単量体2、単量体3、…からなる共重合体のTgであり、 W_1 、 W_2 、 W_3 …および Tg_1 、 Tg_2 、 Tg_3 …は、各単量体の共重合体中の重量割合および各単量体の単独重合体に関するTgを示す。)

グラフトポリマーを得るためのラジカル共重合法としては、例えば放射線照射法、ラジカル重合開始剤を用いる方法等の公知の方法を使用できるが、ラジカル重合開始剤を用いる方法が重合操作の容易さ、生成するグラフトポリマー

の分子量調節の容易さの点で好ましく、また溶媒を用いる溶液重合法によるのが好ましい。

本発明におけるグラフトポリマーは、親水性の強いカルボン酸含有ポリマーを幹ポリマーとし、疎水性の強いシリコーンを枝ポリマーとする所謂両親水性グラフトポリマーであるので、溶液重合法を採用する場合においては、その溶剤の選択が重要であり、好ましい溶剤はアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶剤、酢酸エチル、酢酸ブチルなどの酢酸エステル系溶剤その他テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシドなどの極性溶剤であり、ケトン系溶剤またはケトン系溶剤と他の溶剤との混合溶剤がより好ましい。

上記ラジカル重合開始剤としては、一般のラジカル重合に用いられているものはいずれも使用可能であり、重合方法に応じて適切なものを選べばよい。例を挙げれば無機系ラジカル重合開始剤としては、過硫酸アンモニウムが、また

有機系ラジカル重合開始剤としては、パーオキシケタール、ハイドロパーオキサイド、ジアルキルパーオキサイド、ジアシルパーオキサイド、パーオキシジカーボネート、パーオキシエステルおよびアゾビスイソブチロニトリルに代表されるアゾ系化合物等が挙げられ、比較的低い重合温度が採用でき、副反応が抑えられ、構造の明確なグラフトポリマーが高純度で得られる点で、分解温度の低い有機過酸化物やアゾ系化合物が好ましく、特にアゾ系化合物が好ましい。アゾ系化合物としてはアゾ結合の両方の窒素原子が第3炭素原子に結合し、その第3炭素原子の残りの原子価が好適には炭素数1~18までのニトリル、カルボキシアルキル、シクロアルキレン又はアルキル基によって満足されているアゾ系化合物が挙げられ、アゾビスイソブチロニトリル(以下AIBNと略称する)が最も好ましい。

紫外線照射法により共重合させる場合は、ラジカル重合開始剤として公知の増感剤を使用し、

一方電子線照射法により共重合させる場合は、ラジカル重合開始剤は使用する必要がない。

ラジカル重合開始剤の量は一般に重合性成分の全重量に対して0.01~5重量%、好ましくは0.1~2重量%である。

ラジカル共重合の温度は、ラジカル重合開始剤の分解温度以上が好ましいが、反応温度が高すぎると架橋反応等の副反応が生じるのでできるだけ低い温度が好ましい。一般に温度は50~150℃、好ましくは60~100℃である。

重合時間は一般には3~100時間、好ましくは10~25時間である。

上記方法によって製造されるグラフトポリマーの数平均分子量(ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによるポリスチレン換算の数平均分子量)は2,5000~100,000である。
〔スティック防止層の形成〕

基材フィルムへのスティック防止層の形成は、前記グラフトポリマーの有機溶剤溶液を、グラビアロールコーター、リバースロールコーター

若しくはエアナイフコーティング法などの方法によって、ポリエチレンテレフタレート、ナイロン、ポリカーボネート、ポリプロピレン、セロファンなどのプラスチック製フィルム又はコンデンサー紙、セロファン紙などの紙の表面にコーティングした後、加熱乾燥するという方法等によって行うことができる。

基材フィルムの材質としては、耐熱性および機械的強度の点でポリエチレンテレフタレート(以下PETと略称する)が好ましく、またフィルムの厚さは特に制限されないが、通常2~50μm、好ましくは3~10μmである。

スティック防止層の形成において、グラフトポリマーとともに多価イソシアネート化合物やメラミン硬化剤を併用しても良い。

本発明におけるグラフトポリマーは、カルボキシ基を含有しているので、上記反応性化合物を併用することによって、スティック防止層を架橋硬化することができる。また使用するグラフトポリマーに、ケイ素原子に結合した加水

分解性官能基が存在する場合には、例えばジブチルスズジラウレート等の触媒の存在下、該官能基を利用して架橋硬化することができる。

また、スティック防止剤として、グラフトポリマーとともに、該グラフトポリマーによってもたらされるスティック防止等の特性を損なわない範囲内で、例えばアクリル系樹脂、エポキシ系樹脂、不飽和ポリエステル系樹脂、更には特開昭49-120889号公報に開示されているポリエステルポリメタクリレート或いはポリエステルポリアクリレート等のポリマー前駆物質としてのラジカル重合性成分からなる硬化性組成物等を配合することができる。

これら樹脂の配合許容量は、配合する樹脂の種類により一定ではないが、優れたシリコンの性質、基材に対する優れた密着性等を同時に発現するには、グラフトポリマーとこれら樹脂の合計量を基準にして50重量%以下が望ましい。

また、スティック防止層の耐熱性向上のため

エチレン-アクリル酸エステル共重合体、酢酸ビニル-塩化ビニル共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、スチレン-アクリル酸エステル-アクリルアミド共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、ポリ(メタ)アクリル酸アルキル、ポリアクリロニトリル、アクリロニトリル-酢酸ビニル共重合体、ポリ酢酸ビニル、ポリアミドおよびコポリエステル等が挙げられる。

染料としては、油溶性染料が好ましく、例えばオレオゾールファーストブルーE(L(住友化学工業(株)製)、オレオゾールファーストブラックB(L(住友化学工業(株)製)、およびスミブラストブルーOR(住友化学工業(株)製)の如く各種の油溶性染料が市販されているので、それらの中から適宜選択して使用することができる。

感熱インキ層に、顔料を含有させる場合、用いる顔料は有機系、無機系いずれでも良く、有機系顔料としては、アゾ染料系、アントラキノ

にタルク、炭酸カルシウム、カーボンブラックおよびシリカ粉末等を、また得られる感熱転写記録フィルムの滑り性向上のためにフッ素樹脂粉末等を、更に該フィルムの帯電防止のために公知の帯電防止剤等を、グラフトポリマーの有機溶剤溶液に添加して、基材フィルムにコーティングしても良い。

グラフトポリマーのフィルムへのコーティング量(固形分)としては、柔軟性、サーマルヘッドの熱転写効率、およびコスト等の点で0.01~2g/m²が適当であり、更に好ましくは0.05~1g/m²である。

〔感熱インキ層〕

本発明における感熱インキ層は、従来一般的に該層の形成のために使用されていた熱可塑性樹脂、染料および顔料等からなる感熱インキを用いて、公知の方法により形成することができる。

熱可塑性樹脂としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、

ン系、インジゴイド系およびシアニン系等に属する公知の有機系顔料が、また無機系顔料としてはカーボンブラック等がそれぞれ挙げられる。

さらに、感熱インキ層中には、必要に応じて、各種オイル、各種分散剤、可塑剤および安定剤等を適量添加しても良い。

感熱インキの基材フィルムへのコーティングは、前記スティック防止層の形成におけると同様なコーティング方法によって行うことができる。

〔実施例、参考例及び比較例〕

以下に実施例、参考例及び比較例を挙げて、本発明をさらに具体的に説明する。

なお、参考例1~5におけるマクロモノマー中に存在する未反応シリコンの量については、マクロモノマーから製造されるグラフトポリマーにおける未重合のシリコンの量を測定するという次の方法で求めた。また、部、gはそれぞれ重量部、重量%を表わす。

・未反応シリコン量：

攪拌機、コンデンサー、 N_2 導入管、滴下ロートを備えたフラスコにトルエン150部を入れ、マクロモノマー20部とメチルメタクリレート(以下MMAと略称する)80部、AIBN 1部を滴下ロートに入れ、トルエンを N_2 パブリングした後、80℃に昇温し、滴下ロート中の混合物を2時間にわたって滴下し重合した。1時間この温度で熟成後、AIBN 1部を追加し、同温度で更に2時間加熱した。得られた溶液を減圧蒸留し、白色固体のグラフトポリマーを得た。

このグラフトポリマーを粉末化し、三角フラスコに該粉末20gとn-ヘキサン1Lを入れ、24時間室温で放置し未反応シリコンを抽出した。次にろ過を行い、得られたろ液を減圧蒸留しn-ヘキサンを除去すると、未反応シリコンのオイルが残滓として得られた。未反応シリコンの量を示す尺度として次の式で求められる量を使用した。

冷却してから、この反応液に塩基性アニオン交換樹脂(オルガノ樹脂A-21)30gを入れ、40℃で2時間攪拌して中和した。ろ過により該イオン交換樹脂を除去し、ろ液を減圧蒸留し、溶媒を除去すると無色透明のオイル状マクロモノマーが得られた。尚ろ液をガスクロマトグラフィーで分析した結果、r-メタクロイルオキシプロピルトリメトキシシランは検出されず、反応率は100%であった。

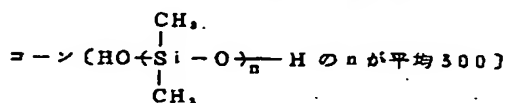
得られたマクロモノマーの数平均分子量(ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによるポリスチレン換算の数平均分子量)は表-1のとおりであった。

$$\text{未反応シリコン}[\text{g}] = \frac{\text{未反応シリコン}[\text{部}]}{\text{抽出前グラフトポリマー}} \times 100$$

抽出前グラフトポリマー中のシリコン分析は、白金ルツボに該共重合体約0.2gを稱量し、次いでこの中に濃硫酸約3mLを加え加熱分解後、ルツボを電気炉に入れ700℃で2時間加熱しシリコンを SiO_2 として秤量により求めた。

参考例1~5

攪拌機、コンデンサー、温度計を備えたフラスコに α 、 ω -ジヒドロキシポリジメチルシリ



111g(0.005モル)、p-トルエンスルホン酸0.12g、トルエン74g、およびメチルエチルケトン(以下MEKと略称する)37gを仕込み、これに対し表-1における各参考例の欄に示した量のr-メタクロイルオキシプロピルトリメトキシシランを加えた。次にこの混合溶液を70℃で3時間加熱した。その後

表-1

	シリコン/有機ケイ素化合物の反応モル比	マクロモノマーの数平均分子量
参考例1	1/1	22,000
" 2	1/133	24,000
" 3	1/167	32,000
" 4	1/2	35,000
" 5	1/277	38,000

参考例1~5で得られたマクロモノマーについて、前記測定法による未反応シリコン量を測定した結果は、参考例1; 8%、参考例2; 5%、参考例3; 5%、参考例4; 3%、参考例5; 2%であった。上記結果より、シリコン/有機ケイ素化合物の反応モル比が本発明において規定された範囲内にある反応条件下で得られたマクロモノマーは、これを使用してグラフトポリマーを製造したとき、該グラフトポリマー中の未反応シリコンの量が極めて少ないこ

とが分る。

実施例 1～4

攪拌機、コンデンサー、温度計、滴下ロート、窒素導入管を備えたフラスコに、予じめMEKを100部仕込んでおき(以下A液という)、上記滴下ロートに、表-2に示すマクロモノマー30部、幹ポリマー用の単量体としてMMA60部、メタクリル酸10部(幹ポリマーのTgは119℃;なお、MMAおよびメタクリル酸の各ホモポリマーのTgは、Tg(MMA)=378°K, Tg(メタクリル酸)=501°K)、および重合開始剤AIBN 10部を仕込み(以下B液という)、A液を窒素にてバブリングした後80℃に加熱し、次いでB液を2時間にわたって滴下した。その後同温度で1時間熟成後、AIBN 0.3部を追加投入し、同温度で更に2時間維持し、重合を終了した。

得られた反応液をMEKで固形分15%に希釈し、厚み6μのPETフィルム上に、パーコーターで塗布し、70℃で10秒間加熱乾燥し、

厚み0.5μの無色透明のグラフトポリマーの塗膜を設けた。

かくて得られたスティック防止層を設けたフィルムを切り出し、その5枚を裏・裏交互に接するように重ね、2枚のガラス板にはさみ、40g/cm²荷重下に於て60℃で24時間加熱した。その後、スティック防止層を設けていないフィルムの面に、パラフィンワックス50部、カルバナワックス25部、エチレン酢酸ビニル共重合体10部、カーボンブラック15部よりなる熱溶解性インキを厚さ4.0μになるように、ホットメルトコーティングを行った。その際のインキのハジキの程度を評価した結果は、表-2に示したとおりである。

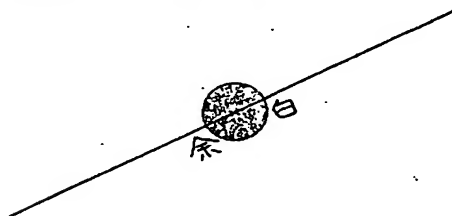


表-2

	マクロモノマー	インキのハジキ
実施例 1	参考例 2 の合成品	全くなし
実施例 2	" 3	"
実施例 3	" 4	"
実施例 4	" 5	"

また、実施例 1～4 により得られた感熱転写記録シートについて、スティッキング評価試験として、実際にサーマルヘッドにかける電圧とパルス巾をかえて10 mJ/dot から30 mJ/dot まで記録を行い、印字品質とスティッキング防止効果を観察したところ、30 mJ/dot においてもスティッキングは発生せず、良好な印字が得られ、安定な走行性を示した。

また、実施例 1～4 で得たグラフトポリマーからなるスティック防止層の動摩擦係数を、下記の装置を用いて測定したところ、いずれも

0.04～0.05の範囲内の値となり、極めて良好な潤滑性を示した。

装 置

新東科学製表面性測定機 HEIDON
(TYPE: HEIDON-14D・R
EC/14D・ANL)

測定条件

接触子: 直径10mmのステンレス球、荷重50g

移動速度: 150mm/min

実施例 5

マクロモノマーとして参考例 2 で合成のマクロモノマーを使用する以外は、全て実施例 1～4 と同様にしてグラフトポリマーを得、PETフィルム上にスティック層を形成した後、上記各例と同様なプレス加熱処理した。

次いでインキの組成として、スミブラスト RED-FB (住友化学工業製) 昇華性色素10部、ヒドロキシエチルセルロース10部、トルエン40部およびイソプロピルアルコール

1.0部をボールミルで24時間均一に混合分散したものを調製したインキを用い、インキ塗布時のハジキの程度を調べた。

その結果、インキのハジキは全く観察されなかった。また、得られた感熱転写記録フィルムについて、スティッキング評価試験として、実際にサーマルヘッドにかける電圧とパルス巾をかえて1.0 mJ/dot から3.0 mJ/dot まで記録を行い、印字品質とスティッキング防止効果を観察したところ、3.0 mJ/dot においてもスティッキングは発生せず、良好な印字が得られ、安定な走行性を示した。

比較例1

モノマー成分として参考例1で合成したマクロモノマーを用いる以外は、全て実施例1~4と同様な操作によりグラフトポリマー溶液を得、次いで、得られたグラフトポリマー溶液を用い、実施例1~4と同様にしてスティック防止層を設けたフィルムの反対面に、インキを塗布したところ、部分的にインキのハジキが見られた。

ムを製造した。

上記実施例6および比較例2で製造された感熱転写記録フィルムについて、前記実施例1~4で製造された感熱転写記録フィルムについて行ったのと同じ評価試験を行った結果、実施例6のフィルムでは、インキのハジキは全くなく、転写印字は良好であり、しかも3.0 mJ/dot においてもスティッキングは発生せず安定な走行性を示した。

一方比較例2のフィルムでは、インキのハジキは発生しなかったが、2.0 mJ/dot においてスティッキングが発生し、安定な走行性が得られなくなった。

実施例7

実施例1で得られたグラフトポリマー溶液100部をMEKで固形分15%に希釈した後、イソシアネート化合物であるコロネートEH（日本ポリウレタン(株)製）を4.5部加え、実施例1と同様の方法で感熱転写フィルムについて評価試験を行った結果、インキのハジキは全く

実施例6および比較例2

（実施例6）

重合用溶媒としてMEK/MIBK=1/1（重量比）を100部用い、モノマー成分として参考例4で合成したマクロモノマー30部、MMA45部、メタクリル酸ブチル20部、メタクリル酸5部〔幹ポリマーのTgは82℃；幹用単量体の各ホモポリマーのTgは、Tg（MMA）=378°K, Tg（メタクリル酸ブチル）=293°K, Tg（メタクリル酸）=501°K〕を用いる以外は、全て実施例1~4と同様な操作によりグラフトポリマー溶液を得、次いで得られたグラフトポリマー溶液を用い、上記例と同様にして感熱転写記録フィルムを製造した。

（比較例2）

幹ポリマー用単量体として、MMA32.5部、メタクリル酸ブチル32.5部、アクリル酸5部を用いる以外は（幹ポリマーのTgは60℃）全て実施例6と同様にして感熱転写記録フィルム

なく、転写印字は良好であり、しかも3.0 mJ/dot においてもスティッキングは発生せず安定な走行性を示した。また、動摩擦係数を測定したところ、0.030となり、潤滑性は極めて良好であった。

実施例8

モノマー成分として参考例2で合成したマクロモノマー5部とMMA85部、メタクリル酸10部（幹ポリマーのTgは132℃）を用い、実施例1~4と同様な重合方法によりグラフトポリマー溶液を得、次いで、得られたグラフトポリマー溶液を用いてスティック保護層を形成させた感熱転写フィルムについて評価試験を行った。

その結果、インキのハジキは全くなく、転写印字は良好であり、しかも3.0 mJ/dot においてもスティッキングは発生せず安定な走行性を示した。また、動摩擦係数を測定したところ、0.060となり、潤滑性は極めて良好であった。

比較例3

マクロモノマーとして参考例2で得られたマクロモノマー30部を用い、幹ポリマー用単量体としてMMA70部を用いる以外は全て実施例1と同様な操作によりグラフトポリマー溶液を得、以下実施例1と同様にして感熱転写記録フィルムを製造した。

得られた感熱転写記録フィルムについて、実施例1～4で行ったと同じ試験を行った結果、インキのハジキは発生しなかったが、30mJ/dotにおいてスティッキングが発生し、安定な走行性が得られなくなった。

(イ) 発明の効果

本発明におけるシリコン系グラフトポリマーは、未反応シリコンを少量しか含有せず、また枝成分の分子量が十分に大きく、かつ、幹成分を構成する重合体中に α 、 β -不飽和カルボン酸単位が含まれており、かつ該重合体のTg点が80℃以上のグラフトポリマーであるため、これをスティック防止剤としてスティック防止層を設けた本発明感熱転写記録フィルムは、潤

滑性がよく、感熱インキのハジキ現象がなく、またスティック防止効果に優れる上、特に優れた耐熱性を有するため長時間の走行安定性を有した感熱転写記録フィルムとして有用である。

特許出願人

東亜合成化学工業株式会社